



TITLE:

グラファイトの転位リボンへのインターカラントの析出による拡幅
(インターカレーションの機構と物性(第1回),科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

都竹, 卓郎; 斉藤, 充弘

CITATION:

都竹, 卓郎 ...[et al]. グラファイトの転位リボンへのインターカラントの析出による拡幅
(インターカレーションの機構と物性(第1回),科研費研究会報告). 物性研究 1981, 37(3): 18-
21

ISSUE DATE:

1981-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90424>

RIGHT:

グラファイトの転位リボンへのインターカレントの析出による拡張

都竹卓郎 (日大理工), 青藤充弘 (日大医)

§1. 緒言

グラファイトの基底面転位は, 図1に示すような Burgers vector の分解反応 ($AB \rightarrow A\delta + \delta B$, $AC \rightarrow A\delta + \delta C$) を介して2本の半転位に分裂し, それらの間隔 $W \sim 10^3 \text{ \AA}$ におよびリボン状の積層欠陥を生ずることが広く知られている。W がこのように大きいのは, 面内の共役2重結合に比し 格段に微弱な面間結合を反映して, 積層欠陥 energy がたかだか $\gamma \sim 0.5 \text{ erg/cm}^2$ という低い値にとどまるためである。ちなみに, 銅の $\{111\}$ 面に現われる Heidenreich-Shockley 型の拡張転位では $\gamma \sim 20 \text{ erg/cm}^2$, $W \sim 40 \text{ \AA}$ であるから, この点グラファイトの転位構造はきわめて特異なものといえる。

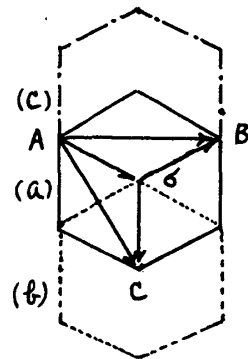


図1. Burgers vector の分解

これらの転位は, 単結晶内では一般に拡張 node と収縮 node とが交互に入り組んだ大方 network を形づくるが, 層間化合物の host として最も数多く用いられる高配向パイロ黒鉛 (HOPG) では, 平行に堆積した結晶子間にラセン転位の crossed grid から成る twist boundary が多数存在し, それらの成分転位もまたリボン状に拡張しているのもので, 単結晶よりさらに多量の積層欠陥を包含している。このような構造上の差異をきわめて敏感に反映する物性の一つとして, 次に述べる C 軸伝導の問題がまず挙げられる。

§2. C 軸伝導の機構

グラファイトの電子構造は, 1950 年台の後半に Slonczewski-Weiss-McClure (SWM) の band 理論が提示された後, 多くの研究者によって精力的に検証され, いまやその基底面方向 (a 軸) の電子輸送に関しては, 細部の点を除きほぼこの理論の枠組みによる解釈が一応確立されている。一方, C 軸方向の伝導については, 1950 年台の半ばに Primak-Fuch が天然単結晶を用いて入念な実験を行ない, 常温から 4.2 K までの範囲での電気抵抗の異方比として $\rho_c / \rho_a \sim 100$, 従って ρ_c の温度依存性は面内抵抗と同じく金属型であるという結果を得た。この値は SWM-model におけるキャリアの有効質量比の2乗にほぼ等しいという点で, きわめて好都合なものであった。

ところが, 1960 年台に入ってから HOPG が開発され, より大寸法の試料を使って行われた観測では, ρ_c の常温値は単結晶とほとんど同等であるのに, $\rho_c / \rho_a \approx 10^3 - 10^4$ という大きな異方比を示し, さらに ρ_c の温度^{依存}はむしろ半導体的であった。このことから, Primak-Fuch らの実験は, 試料が薄片であったために面内伝導による短絡電流を一部測

り込んだもので、完全なグラファイトの固有異方比はむしろ $\rho_c/\rho_a > 10^4$ であり、基底面間の電荷移動は分子間と同じく phonon-assisted hopping 機構によるという主張が強く抬頭して来た。

このような対立の中で、S. Ono (J. Phys. Soc. Jpn. 40 ('76) 498) は SWM 理論に積層欠陥の効果を取り入れることによって、欠陥面に浅い Tamm 準位が生じ、その局在電荷による散乱のために c 軸伝導が著しく劣われることを見事に論証した。 ρ_c の温度依存性に関する理論曲線の一部と、我々の観測結果 (J. Phys. Soc. Jpn. 46 ('79) 598) を図 2 に示す。ここに、 l は積層欠陥面の間隔で、 $l = \infty$ において理論曲線は Primak-Fuch の測定とほぼ合致する。また、実験プロットに附記してある数値は、300 K と 4.2 K との面内抵抗比で、試料構造の完全性の目安を与える。

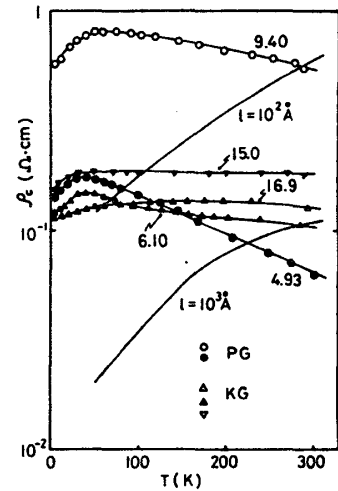


図 2. ρ_c の温度依存：
[理論と実験の対比]

注目すべき点は、完全性の向上と共に温度依存性が半導体型から金属型に変わって来るが、なお理論曲線に比べるとなだらかなことである。この不一致は、積層欠陥が散乱体としてばかりではなく、たとえば Tamm 状態 \rightarrow Bloch 状態という conversion を通じて、キャリアの熱的励起にも寄与すると考えることにより、定性的には一応説明がつけられる。

試料	$\bar{\mu}$	$\sigma_{xx}(0) \propto n\bar{\mu}$	$\sigma_{xx}(H) \propto n/\bar{\mu}$
単結晶	$T^{-1.6}$	$T^{-1.5}$	$T^{+1.6}$
HOPG	$T^{-1.6}$	$T^{-1.0}$	$T^{+2.0}$

【条件】 【20-80K】 【20-100K】 【20-100K, 6.1kOe】

積層欠陥を含む試料のキャリア数 n が温度と共に増大することに、面内伝導の側からの立証がある。

我々が高品質の単結晶 (前記の抵抗比 = 38) と HOPG の電流磁気効果を解析して得た平均移動度 $\bar{\mu}$ 、伝導度 $\sigma_{xx}(0)$ および磁気伝導テンソル $\sigma_{xx}(H)$ の温度依存性と上掲の表に示す。(J. Phys. Soc. Jpn. 42 ('77) 574)。単結晶の n が結退温度以下ではほとんど一定とみなされるのに対し、HOPG では差引き $n \propto T^{0.5}$ 程度のゆるやかな増大を示すという点で、図 2 の ρ_c の傾向と定性的に符合している。

§3. 転位リボンと不純物との相互作用

積層欠陥面近傍の電子濃度が上述のような理由で周辺部の平均濃度と異なることに因る不純物 (または溶質) との相互作用について、^{半経験的} 両相の化学 potential の平衡に着目した Suzuki の理論があり、これによつて f.c.c. 2 元合金の降伏挙動に対する適切な説明が与えられた。また、グラファイトに関しては、ハロゲン系の原子または分子種と転位との間に attractive な作用の存在ことが、Amelinckx らの電子顕微鏡による観察と筆者ら

の内部摩擦の実験でほぼ確かめられている。

リボン幅 W は欠陥面の張力を与える σ と、同符号の半転位間に働く弾性的斥力 γ のつり合いで定まる。

$$W = k b_p^2 / 8 \pi \sigma \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

ただし, k : Foreman の energy 因子 (\sim 弾性率)

b_p : 半転位の Burgers vector ($\sim 1.42 \text{ \AA}$)

$$\therefore \frac{1}{W} \frac{\partial W}{\partial T} = \frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial T} + 2 \frac{1}{b_p} \frac{\partial b_p}{\partial T} - \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T} \quad \cdots \cdots (2)$$

これらの知見を土台として, HOPG の薄片, およびそれらの 1.1 at. % ICl-, 1.6 at. % Br₂-dope 試料について, 100 ~ 300 °K 間における W の電子顕微鏡による観測と解析を行なった。観測の対象を図3に示すような機構で形成された三重対称リボンにしろ ($W \sim 4000 \text{ \AA}$), 100 枚以上のネガ像を microphotometer にかけて得られたデータに最小2乗法を適用して, リボン幅の熱膨張率 $(1/W) \cdot (\partial W / \partial T)$ の平均値を次のように算定した。

HOPG: $5.0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, ICl-doped: $3.0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, Br₂-doped: $1.0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

さらに, (2) 式右辺の第2, 第3項に Meers および Nelson-Riley の実測値を代入すると, pure HOPG, ICl-, Br₂-dope 試料に対してそれぞれ

$$\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T} \approx -4.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}, -3.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}, -1.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

という数値が得られる。

すなわち, 欠陥領域と周辺部との energy 差 (= 面張力) に相当する σ は, 半転位間の斥力 γ をはるかに上まわる rate で, 温度上昇と共に減退する。不純物を intercalate すると, その欠陥面への偏析がとくに低温領域において支配的に起こり, σ 自体を低下させるが, 温度が上昇して来ると周辺部への拡散が活発に行なわれるために, 差引き σ の見掛けの温度依存を弱めるようにはたらくことになる。

ここで, 不純物濃度を C として $(1/\sigma) \cdot (\partial \sigma / \partial T) = (1/\sigma) (\partial \sigma / \partial C)_C (\partial C / \partial T)_C$ とおき, 前記の Suzuki 理論に若干の假定 (たとえば, 混合 energy $\phi = 0$) をつけ加えることによつて, σ の濃度依存, および欠陥領域と bulk との間の不純物濃度比 C_1 / C_0 が, 次のように算出された。

試料	$\partial \sigma / \partial C$	C_1 / C_0 at 100 K	C_1 / C_0 at 300 K
ICl doped	$22.0 \pm 2.0 \text{ erg/cm}^2$	1.22 ± 0.020	1.08 ± 0.015
Br ₂ "	$14.5 \pm 1.5 \text{ "}$	1.15 ± 0.015	1.05 ± 0.010

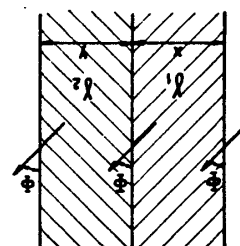
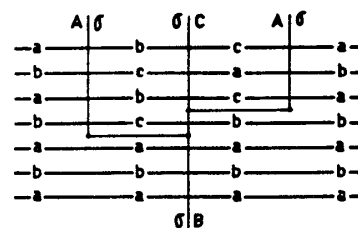


図3. 三重対称転位リボン

C_1/C_0 の比は予め期待した程大きくはなく、我々の計算になお改善を要する個所があるのかも知れない。たゞ、このようなりボン転位が不純物雰囲気から脱去してにりを行なうための臨界せん断応力 $\tau_c \approx (1/b) \cdot |\partial\sigma/\partial C| \cdot (C_1 - C_0)$ については、内部摩擦の歪み振幅依存から求めたいわゆる breakaway stress K にほぼ見合った値が得られているので、上記の解析もその外れなものではないはずである。

§ 4. 結 語

グラファイトに特有の広い積層欠陥を抱えるんだリボン状転位が、intercalant を優先的に引きつけ、GIC生成の核として機能するというのが筆者らの予想である。先に引用した Amelinckx らの報告 (Chemistry and Physics of Carbon, vol. I, Marcel Dekker, New York (1965) 7) では、我々よりずっと多量の ICl , Br_2 , $FeCl_3$ をグラファイトに注入したときのリボン幅の局部的拡大、 σ の空間的変動に基づく転位の屈折、表面あるいは境界面との相互作用等を電子顕微鏡で観察しているが、その後十数年と関し乍ら、この方面の研究のめぼしい発見は全く見受けられない。我々の経験では、不純物と大量に添加すると、肝心の転位の contrast がほとんど消えてしまうことが多い。これは恐らくある critical な濃度 (または stage) で、それまでのグラファイト内の溶質という状態から、新しい相としての化合物への1種の転移が起こる、あるいは $|\partial\sigma/\partial C|$ が必ずしも定数ではなく C と共に増大する函数であるといったことが考えられる。いずれにせよ、この辺りのプロセスを丹念に追ってみることが先決であろう。

次に remark されるのは、intercalant の侵入によって C 軸に平行な Burgers vector を持つやゝ異形の edge 型転位がつくられることである。転位のまわりの弾性応力場は必からの距離の逆数に1次比例する遠達性の力である。一般に、不純物から毒護された電荷の大半が隣接 carbon 層に局在し、intercalant 層間の相互作用をむしろ遮へいするように働くと考えれば、いま問題となって高 stage GIC の規則構造の成因とこのような転位応力場の干渉に求めることも、一応の根拠を持つ考えといえるであろう。